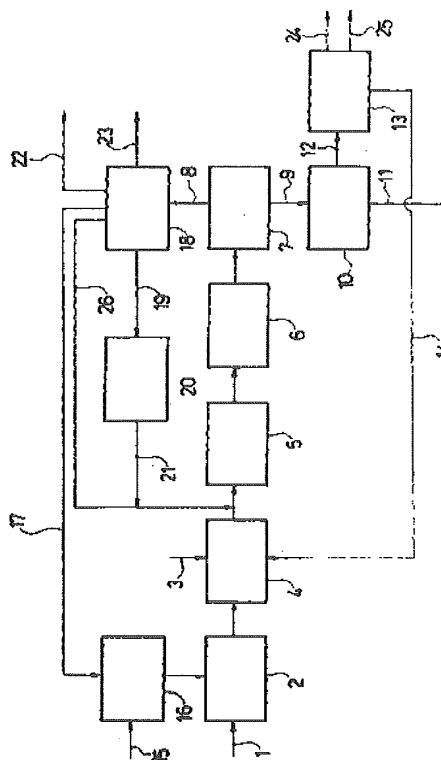


Patent Abstracts of Japan

TITLE : LIQUEFACTION OF
WATER-CONTAINING COAL



CONSTITUTION: Water-containing coal 1 is dried in an air drier 2 with air 15 and CO₂ 17 heated to below 200°C in a heater 16 and is mixed with a catalyst for liquefaction 3 and a circulated solvent 14 in a slurry conditioning tank 4 to produce a coal slurry. The coal slurry is led into a reactor 5 and is heated to 400~490°C with H₂ 21, 26 under the pressure of 70~300atm. It is made to stay in a reactor 6 for 10~120min, where organic substances contained in the coal are dissolved in a depolymerizing agent and hydrogenation reaction takes place. The reaction mixture is led into a gas/liquid separator 7. Where a gaseous product consisting of CO₂, H₂S, lower hydrocarbon and unreacted hydrogen is separated from a liquid product and the gas phase is sent to a gas separator 18 for separation of CO₂ and H₂S from the unreacted hydrogen. The liquid product is led into a gas/liquid separator 10 for separation of undissolved coal, ash, etc. and coal solution is divided into solvent and liquid product in a distillation tower 13.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—47292

⑪ Int. Cl.³
C 10 G 1/06

識別記号

庁内整理番号
6692—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月16日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 含水石炭類の液化法

⑮ 特 願 昭57—156702

⑯ 出 願 昭57(1982)9月10日

⑰ 発 明 者 桐 榮 良 三
京都市左京区下鴨梁田町11—1

⑱ 発 明 者 田 門 肇
京都市左京区高野東開町1—23
東大路高野第3住宅32—105

⑲ 発 明 者 松 宮 三 郎
千葉市朝日ヶ丘町3235—8

⑳ 発 明 者 上原勝也
茂原市茂原585

㉑ 発 明 者 杉村秀彦
川崎市麻生王禅寺680—180

㉒ 出 願 人 東洋エンジニアリング株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

㉓ 出 願 人 三井石炭液化株式会社
東京都中央区日本橋室町2—1
—1

㉔ 代 理 人 弁理士 若林忠

明 細 書

1. 発明の名称

含水石炭類の液化法

2. 特許請求の範囲

1. 含水石炭類を200℃以下の温度の熱気流と接触させて乾燥し、ついで乾燥石炭類を溶剤中で水素加圧下に加熱して石炭溶液とすることを特徴とする含水石炭類の液化法。

2. 含水石炭類を200℃以下の温度の熱気流と接触させて乾燥し、なおも若干の水分を含む乾燥石炭類を触媒の存在下または不存在下に溶剤中で加熱して水蒸気相と石炭スラリー相とに分離することにより残存する水分を除去し、こうして得られた乾燥石炭のスラリーを水素加圧下に加熱して石炭溶液とすることを特徴とする含水石炭類の液化法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は含水石炭類の通気乾燥を含む含水石炭類の改良された液化法に関する。

石炭類は、一般に、そのまままたは液化処理後、

燃料あるいはその他種々の目的に利用されている。この場合、エネルギー効率を高めるために、採掘された石炭は、通常、灰分除去あるいは脱水をして使用される。灰分の除去は石炭粒子を小さくして選炭するのが効率の点で好ましいが、選炭には水を用いるのが通常であるから、選炭後の石炭には多量の水が付着し、ある種の石炭では付着水分が20重量%以上にも達する。また、ある種の褐炭では水分が20～70重量%に達するものもある。

このような石炭の乾燥法としては(1)気流乾燥法、(2)油中乾燥法および(3)加圧水蒸気法などの乾燥法が知られている。気流乾燥法は現在広く用いられているが、空気と燃料との混合から得られる熱風中には、過剰の酸素が残存していることと、通常熱風温度が高く、石炭類は酸化され、また揮発成分の一部は分解、ガス化して逸散する。酸化された石炭類は常温においても酸化が進行し、自然発火し易くなるので貯炭設備には巨額の費用を必要とする。さらに、このような石炭を原料として液

化を行なうと製品得率の低下および水素消費量の増加を招き、経済的に非常に不利となる。

油中乾燥法および加圧水蒸気法は原理的に石炭類を酸化せずに乾燥することができるが、従来の方法ではいずれも脱水後の石炭類の水分が10重量%前後にもなる。従つて、これらの石炭を液化する場合は、石炭正味の供給量低下に伴なつて設備が巨大化し、また液化反応に大きく影響する反応塔内での水素分圧が水蒸気によつて低下するので、より高圧が必要となる。さらに、この方法で分離された水にはフェノール類、クレゾール類、フミン酸などの水溶性有機化合物が多量に含まれるのでこの分離水の処理費用が大きくなる。近年開発されつゝあるフラッシュ乾燥法においても、同様に分離水の処理が必要である。

本発明は石炭の酸化を防止することができ、液化における水素消費量の増加を防止することができ、さらに液化率の低下を防止し得る含水石炭類の液化法を提供しようとするものである。

本発明の含水石炭類の液化法は含水石炭類を

- 3 -

量%以上の粘結炭、非粘結炭、褐炭、亜炭および草炭であるが、特に褐炭は本発明の方法により組成変化を起こすことなく容易に乾燥、液化される。

本発明で用いられる熱気流は空気または不活性ガス気流であるが、具体的にはボイラーの空気熱交換器からの熱空気ボイラーの燃焼廃ガス、石炭液化の際に発生する二酸化炭素などである。これらは適宜混合して用いることもできる。

通気乾燥されて大部分の水分が除去され、なおも5~15重量%の水分を含有する乾燥石炭に溶剤を加え、さらに液化用触媒を添加または添加せずに、得られた石炭スラリーを100~300℃に加熱して水蒸気相と石炭スラリー相とに分離して除去してもよい。

用いられる溶剤は沸点が180℃以上の炭化水素油、例えば石炭乾留タールもしくはその分留物、沸点200℃以上の石油系重質油、石炭液化工程において生成される石炭の分解生成油、またはこれらの溶剤の水蒸生成物、あるいはこれらの混合物である。さらに、脱水後の石炭スラリー、液化

- 5 -

200℃以下の温度の熱気流と接触させて乾燥し、ついで乾燥石炭類を溶剤中で水素加圧下に加熱して石炭溶液とすることを特徴とするものである。

さらに、本発明は大部分の水分が通気乾燥により除去された石炭類中になおも残存する若干の水分を、触媒の存在下または不存在下にこの石炭類を溶剤中で加熱して水蒸気相と石炭スラリー相とに分離することにより除去し、ついで石炭スラリーを水素加圧下に加熱して石炭溶液とすることを特徴とする。

本発明において含水石炭と接触せしめられる熱気流の温度を200℃以下に制限することによつて物温を150℃以下に保ち、気流中に酸素が存在してもそれによる石炭の酸化を防止し、組成の変化を防止することができ、従つて液化率の低下を防止することができる。気流温度が200℃以上となると石炭の組成に変化が起こり、液化率が低下する。好ましい熱気流温度は50°~190℃である。

本発明において用いられる石炭は水分が10重

- 4 -

工程においてガス分離した後の固体を含む石炭溶液も溶剤として用いることができる。

なお、油中乾燥を行なわず通気乾燥のみを行なう場合、乾燥石炭は溶剤および所望により触媒を添加されて石炭スラリーとされる。この石炭スラリーおよび上記油中乾燥からの石炭スラリー中の溶剤と乾燥石炭との重量比は1:0.1~0.5が好ましく、特に1:0.15~0.4が好ましい。石炭スラリー調製時の温度は、気泡の発生を防ぐために100℃以下とするのが好ましい。

液化用触媒としては鉄、モリブデン、コバルト、ニッケル、アルミニウム、ケイ素などの酸化物、水酸化物、硫化物およびその還元物などが用いられ、添加量は乾燥石炭の2~5重量%である。

乾燥石炭を含むスラリーは、ついで水素加圧下に加熱されて石炭の解重合、溶解が起こり、液化される。水素分圧は好ましくは30気圧以上、特に70~300気圧が好ましい。反応温度は300°~500℃が好ましく、特に400°~490℃が好ましい。反応時間は10~120分が好ましい。

- 6 -

得られた反応混合物は水素、低級炭化水素、二酸化炭素硫化水素などのガス混合物と石炭溶液とに分離される。この石炭溶液は未溶解石炭、灰分などの不溶性物質から分離され、蒸留に付されて常温で液体の石炭液化生成物と常温で固体の石炭液化生成物とに分離される。

本発明によれば、含水石炭類の乾燥が後述する実施例から明らかなように、石炭類の組成の実質的变化なしに行なわれ、しかも石炭液化に際しての石炭の転化率および製品得率も真空乾燥を用いて得られた乾燥石炭のそれと実質的に変らない。また乾燥石炭の水分も5重量%以下であるから石炭液化工程に好適に用いられ、さらに油中乾燥法を組み合わせた場合でも、大部分の水分は通気乾燥により除去されているので、分離水も少量なので、その処理の問題もあまり大きい問題ではない。

以下に本発明の一実施態様を添付図面を参照して説明する。通気乾燥器2へライン1から含水石炭が供給される。一方、ライン15から乾燥用気流としての空気が後述するライン7からの二酸

- 7 -

〜490℃の温度に加熱される。加熱器5で加熱されたスラリーは反応器6に10〜120分滞留し、この間に石炭中の有機物の解重合溶剤中への溶解および水素化反応が起こる。この水素化反応はスラリーに添加された液化用触媒により促進される。

反応器6を出た反応混合物は気液分離器7において生成した二酸化炭素、硫化水素および低級炭化水素並びに未反応水素からなるガス状生成物を液状生成物から分離する。分離された気相は、ライン8を経てガス分離設備18に送られ、ここで低級炭化水素、二酸化炭素および硫化水素のそれぞれを公知の手段によつて未反応水素から分離する。低級炭化水素の一部はライン9を経て水素製造設備20に送られ、ここでスチームリホームングによつて水素に転化される。この水素の量は反応によつて消費された水素量に相当する。水素製造設備20で製造された水素はライン21を経てガス分離設備18で分離され、ライン26を経て加熱器5へ循環される水素とともに、加熱器

- 9 -

化炭素とともに加熱器16で200℃以下の温度、好ましくは50〜190℃に加熱されて通気乾燥器2に供給され、含水石炭と接触してこれを乾燥する。通気乾燥器2は固定床式、移動床式、ロータリードライヤー、流動乾燥器、気流乾燥器など種々の型式のものが用いられる。

通気乾燥器2を出た含水率が5重量%以下の乾燥石炭はスラリー調製槽4に導入され、ライン14からの循環溶剤および液化用触媒と混合され、100℃以下の温度において石炭スラリーが調製される。溶剤と乾燥石炭との重量比は、特に1:0.15〜0.4が好ましい。液化用触媒としては例えば、鉄、モリブデン、コバルト、ニッケル、アルミニウム、シリコンなどの酸化物、水酸化物または硫化物もしくはその還元物が、好ましくは乾燥石炭の2〜5重量%用いられる。

スラリー調製槽4からのスラリーはスラリーポンプで加熱器5へ導入される。一方、ライン21および26から水素が加熱器5へ供給され、特に好ましくは、圧力70〜300気圧において400°

- 8 -

5に導入される。残りの低級炭化水素はライン23から系外に排出されて種々の目的に用いられる。水素製造設備20においては後述するライン11からの残渣と石炭の混合物を部分酸化して水素を製造してもよい。ガス分離設備18において分離された二酸化炭素はライン17を経て乾燥用気流として加熱器16へ送られてライン15からの空気と混合される。また、硫化水素はライン22を経て系外へ排出される。

気液分離器7で分離された液化生成物はライン9を経て固液分離器10に送られ、未溶解石炭および灰分などの不溶性物質が石炭液状生成物および溶剤からなる石炭溶液から分離される。固液分離装置としては、ろ過器、遠心分離機液体サイクロンなどが用いられる。分離された固体残渣はライン11から系外に排出されるか前述したように水素製造に用いられる。一方、石炭溶液はライン12を経て蒸留塔に送られ、ここで溶剤および常温で液体の液状製品並びに常温で固体の蒸留釜残とに分離する。分離された溶剤はライン14を経

- 10 -

て循環溶剤としてスラリー調製槽々に循環される。常温で液体の液状製品および常温で固体の蒸留釜残は、それぞれライン24および25を経て系外に取り出される。

以下実施例によつて本発明をさらに説明するが本発明はこれらによつて限定されるものではない。
実施例 /

A. 含水石炭の乾燥

次に示す分析値を有するモーウェル (Morwell) 褐炭を8~20メッシュに粉砕したものを底部に金網を張つた内径14cm、高さ13cmの鉄製円筒容器に充填し、この容器を円筒に保温ヒーターを備えた内径15cm、高さ30cmの鉄製管に装入して、加熱空気を円筒形容器下部から通し第1表に示した条件により乾燥した。なお比較のために熱気流を通気させる代りに40×40×40cmの容積を持つ真空電気乾燥器を使用し、1mmHgで真空乾燥を行なつた。

(a) 近成分析

湿 分 60重量% (原石炭ベース)

揮 発 分 49.9重量% (乾燥石炭ベース)
固定炭素 47.7重量% (")
真発熱量 2050 kcal/kg (原石炭ベース)

(b) 元素分析

C 69.84 重量%
H 4.86 重量%
N 0.55 重量%
S 0.31 重量%
O 24.44 重量%

第1表

実験 No.	乾 燥 法	気流 (乾燥) 温度 (°C)	最 終 含 水率 (g/g)
1	通 気	87	0.02
2	"	"	0.035
3	"	130	0.007
4	"	"	0.06
5	"	"	0.1
6	"	160	0.003
7	"	180	0.001
8	真 空	60	0
9	"	125	0
10	通 気	220	0.001

- 11 -

B. 乾燥石炭の液化

上述した乾燥法により得られた乾燥石炭の37.5g、触媒として酸化鉄を0.5g、溶剤として石炭の分解生成油を11.25gを500mlのオートクレーブに装入し、水素を120kg/cm²Gの初圧で封入し、約900r.p.mで攪拌しながら3°C/minの昇温速度で420°Cまで昇温した。この温度に60分間保持したのち、室温まで急速に冷却した。

反応混合物を未反応水素および生成ガスと分離し、液状生成物を滷液を10mmHg、ボトム温度350°Cで減圧蒸留し、留出油と釜残 (SRC) とに分留した。滷過残渣を所定量のベンゼン、アセメソで洗浄後、減圧乾燥してこれを反応残渣とする。結果を第2表に示す。なお、実験番号は乾燥試験の番号に対応する。

第2表

実験 No.	石炭の転 化率 (%)	収 率 (%)			H ₂ 消費率 [*] (%)
		油	SRC	ガス	
1	92.3	16.6	55.9	24.8	5.0
2	93.6	14.2	59.2	24.7	4.5
3	95.5	18.0	57.4	25.1	5.0
4	94.6	14.9	58.7	25.8	4.8
5	94.5	15.7	55.6	28.0	4.7
6	91.5	12.1	58.1	26.4	5.1
7	95.2	15.1	56.8	27.6	4.3
8	94.0	18.2	55.2	25.4	4.8
9	92.9	13.8	57.9	25.4	4.8
10	87.0	11.6	53.2	28.4	5.9

* 石炭に対する消費水素の重量%

第2表の結果から明らかなように、真空乾燥により乾燥された褐炭と通気乾燥により乾燥された褐炭との間に石炭の転化率、SRCの収率、水素の消費率において実質的な相違は認められないが、220°Cの熱気流により通気乾燥した場合は石炭

- 13 -

- 14 -

の転化率、SRCの収率が低下し水素の消費率が高くなるので不利となる。

実施例 2

通気乾燥による褐炭の組成の変化を知るために、種々の乾燥条件で熱空気流による乾燥を行なつて、乾燥褐炭の元素分析を行ない結果を第3表に示した。比較のために真空乾燥による結果をも示した。なお、褐炭は実施例1において用いたのと同じのロットからのものであり、乾燥操作は実施例1と同様である。

第3表の結果から明らかなように、乾燥法の相違による褐炭の元素分析値、特に酸素の分析値における相違は実質的に認められない。

第3表

実験 No	乾燥法	乾燥温度 (°C)	最終含水率 (g/g)	元素分析 (%)				
				C	H	N	灰分(S)	O
1	真空乾燥	58	0	63.5	4.7	0.6	0.4	28.8
2	"	125	0	63.7	4.5	0.6	1.8	27.4
3	通気乾燥	87	0.0241	66.0	4.7	0.5	1.3	27.5
4	"	"	0.0329	65.1	4.7	0.6	1.7	27.9
5	"	127	0.0072	65.5	4.6	0.7	1.3	27.9
6	"	"	0.0615	64.5	4.6	0.6	2.2	28.1
7	"	"	0.1109	64.2	4.8	0.6	1.4	28.0
8	"	153	0.0024	66.6	4.4	0.7	1.5	26.8
9	"	"	0.0024	66.0	4.6	0.7	2.1	26.0
10	"	164	0.0010	65.7	4.4	0.6	1.8	27.5
11	"	128	0.0956	63.6	4.6	0.5	2.8	28.5
12	"	"	0.6886	64.0	4.7	0.7	2.3	28.3
13	"	"	0.4839	64.0	4.8	0.7	2.6	27.9
14	"	"	0.1257	64.4	4.8	0.5	3.5	26.8

- 15 -

4 図面の簡単な説明

図面は本発明の一実施態様を示すフローシートである。

- 2 …… 通気乾燥器
- 4 …… スラリー調製槽
- 5 …… 加熱器
- 6 …… 反応器
- 7 …… 気液分離器
- 10 …… 固液分離器
- 13 …… 蒸留塔
- 16 …… 加熱器
- 18 …… ガス分離設備
- 20 …… 水素製造設備

特許出願人

東洋エンジニアリング株式会社

三井石炭液化株式会社

代理人

若 林



- 17 -

- 739 -

